



⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift

⑩ DE 43 02 327 A 1

⑯ Int. Cl. 5:

C 08 G 18/67

C 08 G 18/40

C 09 D 175/16

C 03 C 17/34

G 02 B 6/44

// C08J 3/28,3/24,

C08L 75:16

DE 43 02 327 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 43 02 327.4

⑯ Anmeldetag: 28. 1. 93

⑯ Offenlegungstag: 4. 8. 94

⑯ Anmelder:

BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

⑯ Erfinder:

Hintze-Brüning, Horst, Dr., 4400 Münster, DE; Lobert, Martin, Dr., 4500 Osnabrück, DE

⑯ Strahlenhärtbare Oligomere sowie flüssige, strahlenhärtbare Überzugsmasse für die Beschichtung von Glasoberflächen

⑯ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlenhärtbare Oligomere, die herstellbar sind aus Polyethertriolen bzw. -triaminen a, Polyetherdiolen bzw. -diaminen b, OH-funktionellen Acrylatmonomeren c und Diisocyanaten d, wobei das Molverhältnis von a zu b zwischen 0,1 bis 1,1, das Molverhältnis von c zu a zwischen 2,0 und 10 und das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen von d zu den Hydroxyl- bzw. Aminogruppen der Summe von a bis c zwischen 0,9 und 1,0 liegt, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der Oligomere mindestens eine Verbindung mit 3 bis 4 Aminogruppen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10000 und/oder mindestens eine Verbindung mit 2 Aminogruppen und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10000 eingesetzt worden ist und daß die oligomere Doppelbindungsgehalte von 0,25 bis 0,44 Mol/kg aufweisen.

DE 43 02 327 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 08.94 408 031/65

21/37

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlenhärtbare Oligomere mit mehreren ethylenisch ungesättigten Endgruppen sowie mehreren Harnstoff- und ggf. Urethangruppen pro Molekül, die herstellbar sind aus

- 5 a) mindestens einer hydroxy- und/oder aminofunktionellen Verbindung mit einer Funktionalität zwischen 3 und 4
- b) mindestens einer Verbindung mit 2 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen pro Molekül,
- c) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Gruppe mit einem aktiven Wasserstoffatom pro Molekül und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 116 und 1000 und
- 10 d) mindestens einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanat,

wobei die Komponenten a bis d in solchen Mengen eingesetzt werden, daß

- 15 1.) das Molverhältnis der Komponente a zu der Komponente b zwischen 0,1 : 1 und 1,1 : 1 liegt,
- 2.) das Molverhältnis der Komponente c zu der Komponente a zwischen 2 : 1 und 10 : 1 liegt und
- 3.) das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen der Komponente d zu den Amino- und ggf. Hydroxylgruppen der Summe der Komponenten a bis c zwischen 0,9 und 1,0 liegt.

20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind außerdem strahlenhärtbare Überzugsmassen, die diese strahlenhärtbaren Oligomere enthalten sowie Verfahren zum Beschichten von Glasoberflächen, insbesondere optische Glasfasern, bei denen diese Überzugsmassen eingesetzt werden.

Optische Glasfasern haben eine ständig wachsende Bedeutung auf dem Gebiet der Kommunikation als Lichtwellenleiterfasern erlangt. Für diesen Anwendungszweck ist es unbedingt erforderlich, die Glasoberfläche vor Feuchtigkeit und Abnutzungerscheinungen zu schützen. Die Glasfasern werden daher direkt im Anschluß an ihre Herstellung mit mindestens einer schützenden Lackschicht versehen.

So ist es beispielsweise aus der EP-B-114 982 bekannt, Glasfasern zunächst mit einer elastischen, aber wenig harten und wenig zähen Pufferschicht (Grundierung) auf der Basis von linearen Urethanacrylaten zu versehen und danach einen strahlenhärtbaren Decklack ebenfalls auf der Basis von linearen Urethanacrylaten zu applizieren, der eine hohe Härte und Zähigkeit aufweist. Der zweischichtige Aufbau soll einen guten Schutz der Glasfasern bei mechanischer Beanspruchung auch bei tiefen Temperaturen gewährleisten. Beschichtungen auf der Basis von linearen Urethanacrylaten weisen aber den Nachteil auf, daß die mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen, insbesondere die Elastizität, noch verbessernsbedürftig sind.

Weiterhin sind auch aus der EP-A-223 086 strahlenhärtbare Überzugsmittel für die Beschichtung von optischen Glasfasern bekannt. Diese Überzugsmittel enthalten als Bindemittel strahlenhärtbare Oligomere, die herstellbar sind aus Polyethertriolen bzw. -triaminen mit einem mittleren Molekulargewicht von 300 bis 4000, Polyetherdiolen bzw. -diaminen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 4000, OH-funktionellen Acrylatmonomeren und Diisocyanaten, wobei das zur Herstellung der Oligomeren eingesetzte Molverhältnis von Triol bzw. Triamin zu Diol bzw. Diamin zwischen 2,5 : 1 und 20 : 1 liegt.

40 Diese in der EP-A-223 086 beschriebenen strahlenhärtbaren Überzugsmittel werden entweder als Decklack oder als Einschichtlackierung eingesetzt. Als Grundierung sind sie dagegen aufgrund eines zu hohen E-Modul-Wertes der ausgehärteten Beschichtungen nicht geeignet.

Strahlenhärtbare Überzugsmassen für die Beschichtung von optischen Glasfasern sind auch in der EP-A-209 641 beschrieben. Diese Überzugsmassen enthalten als Bindemittel ein Polyurethanoligomer mit Acrylatendgruppen, das auf einem polyfunktionellen Kern basiert. Diese Überzugsmassen können sowohl als Grundierung als auch als Decklack eingesetzt werden. Auch eine einschichtige Verarbeitung ist möglich.

Aus der internationalen Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer WO 92/04391 sind strahlenhärtbare Überzugsmittel für die Beschichtung von optischen Glasfasern bekannt, die als Bindemittel strahlenhärtbare Oligomere gemäß Oberbegriff des Hauptanspruchs enthalten. Diese Beschichtungsmittel werden aufgrund des niedrigen E-Modulwertes insbesondere als Grundierungen für Glasfasern eingesetzt. Seitens der Hersteller von optischen Glasfasern besteht jedoch die Forderung, die mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen weiter zu verbessern. Insbesondere sollte die Pufferwirkung der Beschichtungen weiter optimiert werden, und die Puffereigenschaften sollten über einen breiten Temperaturbereich möglichst gleich bleiben. Dabei sollte die Reaktivität der Beschichtungsmittel nicht verschlechtert werden und eine leichte Montage der beschichteten Glasfasern gewährleistet sein.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, strahlenhärtbare Überzugsmassen für die Beschichtung von Glasoberflächen, insbesondere von optischen Glasfasern, zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu den bekannten Überzugsmassen zu Beschichtungen mit verbesserten Eigenschaften führen. Insbesondere sollten die ausgehärteten Beschichtungen eine verbesserte Pufferwirkung durch niedrigere E-Modulwerte bei höheren Reißdehnungswerten zeigen, wobei die Puffereigenschaften über einen möglichst großen Temperaturbereich in etwa gleich bleiben sollten. Dies bedeutet, daß sich die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung mit sinkender Temperatur nur möglichst wenig verschlechtern sollten. Insbesondere sollte der E-Modul-Wert mit sinkender Temperatur nur möglichst geringfügig ansteigen. Dabei sollten die Überzugsmassen möglichst schnell aushärteten. Außerdem sollten die Überzugsmittel eine verbesserte Montage der beschichteten Glasfasern ermöglichen. Insbesondere an den Verbindungsstellen verschiedener Glasfasern ist es daher erforderlich, daß die Beschichtungen eine verringerte Haftung auf der Glasfaser aufweisen, um so in dem Verbindungsbereich leicht entferbar zu sein. Andererseits sollte sich aber die Haftung der Beschichtung auf der Glasfaser bei Feuchtigkeitsbelastung nicht zu stark verschlechtern, um zu gewährleisten, daß bei Alterung der optischen Faser

keine Enthaftung durch Feuchtigkeitsbelastung eintritt.

Die Aufgabe wird überraschenderweise durch strahlenhärtbare Oligomere mit mehreren ethylenisch ungesättigten Endgruppen sowie mehreren Harnstoff- und ggf. Urethangruppen pro Molekül gelöst, die herstellbar sind aus

- a) mindestens einer hydroxy- und/oder aminofunktionellen Verbindung mit einer Funktionalität zwischen 3 und 4 5
- b) mindestens einer Verbindung mit 2 Hydroxyl- und/oder Aminogruppen pro Molekül,
- c) mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung mit einer Gruppe mit einem aktiven Was-
serstoffatom pro Molekül mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 116 und 1000 und 10
- d) mindestens einem aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanat,

wobei die Komponenten a bis d in solchen Mengen eingesetzt werden, daß

1. das Molverhältnis der Komponente a zu der Komponente b zwischen 0,1 : 1 und 1,1 : 1, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,8 liegt, 15
2. das Molverhältnis der Komponente c zu der Komponente a zwischen 2,0 : 1 und 10 : 1, bevorzugt zwischen 2,5 und 10 liegt und
3. das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen der Komponente d zu den Amino- und ggf. Hydroxylgruppen der Summe der Komponenten a bis c zwischen 0,9 und 1,0 liegt. 20

Die strahlenhärtbaren Oligomere sind dadurch gekennzeichnet, daß

1. als Komponente a mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung a_1 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000 und/oder mindestens eine amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindung a_2 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 4000 eingesetzt werden ist, 25
2. als Komponente b mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung b_1 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000 und/oder mindestens eine amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindung b_2 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 200 bis 4000 eingesetzt werden ist, 30
3. die Oligomere Doppelbindungsgehalte von 0,25 bis 0,44 mol/kg aufweisen und
4. zur Herstellung der Oligomere mindestens eine aminogruppenhaltige Verbindung a_1 und/oder b_1 einge-
setzt worden ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem strahlenhärtbare Überzugsmassen, die diese strahlenhärtbaren Oligomere enthalten, sowie Verfahren zum Beschichten von Glasoberflächen, insbesondere von optischen Glasfasern, bei denen diese Überzugsmassen eingesetzt werden. 35

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß strahlenhärtbare Überzugsmassen auf der Basis der erfindungsgemäßen Oligomere zu Beschichtungen mit einer gegenüber herkömmlichen Beschichtungen verbesserten Pufferwirkung, d. h. niedrigeren E-Modulwerten bei gleichzeitig höheren Reißdehnungswerten, führen. Vorteilhaft ist außerdem die gute Pufferwirkung der Beschichtungen auch bei tiefen Temperaturen, da so das Problem der sogenannten Mikrobiegungen gelöst wird. Weiterhin zeichnen sich die erfindungsgemäßen Beschichtungen durch gute mechanische Eigenschaften, wie z. B. dem Anwendungszweck angepaßte Zugfestigkeit und Dehnung sowie durch eine verringerte Haftung der Beschichtungen auf der Glasfaser, die eine verbesserte Montage der beschichteten Glasfasern ermöglicht, aus. Die Haftung der Beschichtung verschlechtert sich dabei nach Feuchtigkeitsbelastung nicht zu stark, so daß gewährleistet ist, daß bei Alterung der optischen Faser keine Enthaftung durch Feuchtigkeitsbelastung eintritt. Schließlich härten die erfindungsgemäßen Überzugsmittel rasch aus.

Im folgenden werden nun zunächst die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Oligomere näher erläutert: 50
Es ist erfindungswesentlich, daß zur Herstellung der Oligomere aminogruppenhaltige Verbindungen a_1 mit einer Funktionalität von 3 bis 4 und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000, bevorzugt von mehr als 4000 bis 6000, und/oder difunktionelle, aminogruppenhaltige Verbindungen b_1 mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 4000 bis 10 000, bevorzugt von mehr als 4000 bis 6000, eingesetzt werden. Bevorzugt werden als Komponente a_1 und/oder Komponente b_1 Verbindungen mit sekundären Aminogruppen, insbesondere Polyether mit endständigen, sekundären Aminogruppen, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden als Komponente a_1 polyalkoxylierte Triole mit endständigen, sekundären Aminogruppen eingesetzt. Beispiele für als Komponente a_1 geeignete Verbindungen mit primären Aminogruppen sind die aus polyalkoxylierten Triolen abgeleiteten aminofunktionellen Verbindungen, beispielsweise die unter dem Namen JEFFAMIN® der Firma Texaco im Handel erhältlichen Produkte, wie z. B. JEFFAMIN® T 5000. 55

Die als Komponente a_1 eingesetzten sekundären Amine sind beispielsweise herstellbar durch Umsetzung der entsprechenden, primären Aminogruppen enthaltenden Polyether mit aliphatischen Ketonen, wie insbesondere Methylisobutylketon und anschließende Hydrierung des entstandenen Ketamins. Für diese Umsetzung geeignete, primäre Aminogruppen enthaltende Polyether sind beispielsweise die unter dem Namen JEFFAMIN® der Firma Texaco erhältlichen Produkte, wie JEFFAMIN® T 5000. 60

Als Komponente a_1 geeignet sind ferner die im Handel unter dem Namen NOVAMIN® der Firma CONDEA Chemie GmbH erhältlichen Produkte, wie z. B. NOVAMIN® N 60. 65

Als Komponente b_1 werden beispielsweise die unter dem Namen JEFFAMIN® der Firma Texaco erhältlichen

aminofunktionellen, von polyalkoxylierten Diolen abgeleiteten Verbindungen, wie z. B. JEFFAMIN® D 4000, eingesetzt. Die als Komponente b₁ eingesetzten sekundären Amine sind analog zu den Verbindungen a₁ herstellbar durch Umsetzung der entsprechenden, primäre Aminogruppen enthaltenden Polyether mit aliphatischen Ketonen, wie insbesondere Methylisobutylketon, und anschließende Hydrierung des entstandenen Ketamins. Für diese Umsetzung geeignete, primäre Aminogruppen enthaltende Polyether sind z. B. die unter b₁ aufgeführten JEFFAMIN® Typen.

Als Komponente b₁ geeignet sind ferner die im Handel unter dem Namen NOVAMIN® der Firma CONDEA Chemie GmbH erhältlichen Produkte, wie z. B. NOVAMIN® N 50.

Besonders bevorzugt werden als Komponente b₁ polyalkoxylierte Diole mit endständigen, sekundären Aminogruppen eingesetzt.

Ferner können zur Herstellung der erfundungsgemäßen Oligomere ggf. noch amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen a₂ mit einer Funktionalität von 3 bis 4, bevorzugt 3, und mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt 750 bis 2000, eingesetzt werden.

Beispiele für geeignete amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen a₂ sind polyoxyalkylierte Triole, wie z. B. ethoxylierte und propoxylierte Triole, bevorzugt ethoxylierte Triole, besonders bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht größer gleich 1000. Als Triole werden beispielsweise Glycerin oder Trimethylolpropan eingesetzt.

Geeignet sind als Komponente a₂ auch die entsprechenden aminofunktionellen Verbindungen, wie z. B. die aus polyalkoxilierten Triolen abgeleiteten aminofunktionellen Verbindungen. Beispiele sind die unter dem Namen JEFFAMIN® der Firma Texaco erhältlichen Produkte, z. B. JEFFAMIN® T 403 und T 3000 sowie die unter dem Namen NOVAMIN® der Firma CONDEA Chemie GmbH erhältlichen Produkte, z. B. NOVAMIN® N 30.

Die aminofunktionellen Verbindungen a₂ können dabei sowohl primäre als auch sekundäre Aminogruppen enthalten. Daneben sind auch Verbindungen geeignet, die sowohl Amino- als auch Hydroxylgruppen enthalten.

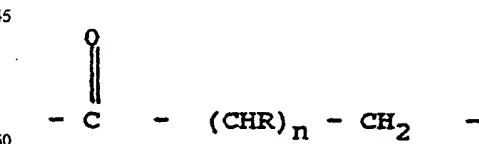
Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Oligomere können ggf. noch amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen b₂, die pro Molekül zwei Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthalten, eingesetzt werden.

Diese Verbindungen b₂ weisen zahlenmittlere Molekulargewichte von 200 bis 4000, bevorzugt 600 bis 2000, auf.

Beispiele für geeignete amino- und/oder hydroxylgruppenhaltige Verbindungen b₂ sind Polyoxyalkylenglykole und Polyoxyalkylen diamine, wobei Alkylengruppen mit 1 bis 6 C-Atomen bevorzugt sind. So sind beispielsweise Polyoxyethylenglykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000, 1500, 2000 oder 2500 sowie Polyoxypropylenglykole mit den entsprechenden Molekulargewichten und Polytetramethylenglykole geeignet. Auch polyethoxylierte und polypropoxylierte Diole können eingesetzt werden, wie z. B. die ethoxylierten bzw. propoxylierten Derivate von Butandiol, Hexandiol usw. Einsetzbar sind weiterhin auch Polyesterdiole, die z. B. herstellbar sind durch Umsetzung von den bereits genannten Glykolen mit Dicarbonsäuren, bevorzugt aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäuren, wie z. B. Hexahydrophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacin- und Glutarsäure und/oder deren alkylsubstituierte Derivate. Anstelle dieser Säuren können auch ihre Anhydride, soweit sie existieren, verwendet werden.

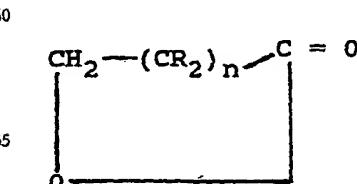
Einsetzbar sind auch Polycaprolactondiole. Diese Produkte enthält man beispielsweise durch Umsetzung eines ε-Caprolactons mit einem Diol. Solche Produkte sind in der US-PS 3 169 945 beschrieben.

Die Polylactondiole, die man durch diese Umsetzung erhält, zeichnen sich durch die Gegenwart einer endständigen Hydroxylgruppe und durch wiederkehrende Polyesteranteile, die sich von dem Lacton ableiten, aus. Diese wiederkehrenden Molekülanteile können der Formel



entsprechen, in der n bevorzugt 4 bis 6 ist und der Substituent Wasserstoff, ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest oder ein Alkoxyrest ist, wobei kein Substituent mehr als 12 Kohlenstoffatome enthält und die gesamte Anzahl der Kohlenstoffatome der Substituenten in dem Lactonring 12 nicht übersteigt.

55 Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann ein beliebiges Lacton oder eine beliebige Kombination von Lactonen sein, wobei dieses Lacton mindestens 6 Kohlenstoffatome in dem Ring enthalten sollte, zum Beispiel 6 bis 8 Kohlenstoffatome und wobei mindestens 2 Wasserstoffsubstituenten an dem Kohlenstoffatom vorhanden sein sollten. Das als Ausgangsmaterial verwendete Lacton kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



in der n und R die bereits angegebene Bedeutung haben. Die bei der Erfindung für die Herstellung der Polyesterdirole bevorzugten Lactone sind die Caprolactone, bei denen n den Wert 4 hat. Das am meisten bevorzugte Lacton ist das substituierte ϵ -Caprolacton, bei dem n den Wert 4 hat und alle R-Substituenten Wasserstoff sind. Dieses Lacton wird besonders bevorzugt, da es in großen Mengen zur Verfügung steht und Überzüge mit ausgezeichneten Eigenschaften ergibt. Außerdem können verschiedene andere Lactone einzeln oder in Kombination benutzt werden. Beispiele von für die Umsetzung mit dem Lacton geeigneten aliphatischen Diolen sind die bereits oben für die Umsetzung mit den Carbonsäuren aufgeführten Diole.

Selbstverständlich können als Komponente b₂ auch die entsprechenden Diamine sowie Verbindungen mit einer OH- und einer Aminogruppe eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Verbindungen sind die unter dem Namen JEFFAMIN® D 230, D 400, D 2000, ED 600, ED 900, ED 2001, ED 4000, BUD 2000 und C 346 der Firma Texaco erhältlichen Produkte sowie die unter dem Namen NOVAMIN® der Firma CONDEA Chemie GmbH erhältlichen Produkte, wie z. B. NOVAMIN® N 10, N 20 und N 40.

Bevorzugt wird als Komponente b₂ eine Mischung aus

- b₂₁) 0 bis 90 Mol-% mindestens eines Polyetherdiols und
- b₂₂) 10 bis 100 Mol-% mindestens eines modifizierten Polyetherdiols aus
 - a) mindestens einem Polyetherdiol
 - b) mindestens einer aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Dicarbonsäure und
 - c) mindestens einer aliphatischen, gesättigten Verbindung mit einer Epoxidgruppe und mit 8 bis 21 C-Atomen pro Molekül,

eingesetzt, wobei die Summe der Anteile der Komponenten b₂₁ und b₂₂ sowie die Summe der Anteile der Komponenten a bis c jeweils 100 Mol-% beträgt.

Zur Herstellung der modifizierten Polyetherdiole nach den üblichen Methoden werden die Komponenten α bis γ in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis der OH-Gruppen der Komponente α zu den Carboxylgruppen der Komponente β zwischen 0,45 und 0,55, bevorzugt 0,5, liegt und daß das Äquivalentverhältnis der Epoxidgruppen der Komponente γ zu den Carboxylgruppen der Komponente β zwischen 0,45 und 0,55, bevorzugt 0,5, liegt.

Beispiele für geeignete Polyetherdiole b₂₁ und α sind die bereits aufgeführten Polyoxialkylenglykole, wobei die Alkylengruppen 1 bis 6 C-Atome aufweisen. Bevorzugt werden dabei als Komponente b₂₁ Polyoxipropylenglykole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 600 und 2000 eingesetzt. Als Komponente α werden bevorzugt Polyoxybutylenglykole (Poly-THF) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht > 1000 eingesetzt.

Als Komponente β werden bevorzugt aliphatische sowie cycloaliphatische Dicarbonsäuren mit 8 bis 36 C-Atomen pro Molekül eingesetzt, wie z. B. Hexahydrophthalsäure. Als Komponente γ geeignet sind beispielsweise epoxidierte, monoolefinisch ungesättigte Fettsäuren und/oder Polybutadiene.

Bevorzugt werden als Komponente γ Glycidylester verzweigter Monocarbonsäuren, wie z. B. der Glycidylester der Versaticsäure, eingesetzt.

Die Verbindungen a₁, a₂, b₁ und b₂ werden bevorzugt in solchen Mengen eingesetzt, daß das Molverhältnis der Hydroxyl- und/oder Aminogruppen der Komponenten a₂ und b₂ zu den Aminogruppen der Komponenten a₁ und b₁ zwischen 0 und 10, bevorzugt zwischen 0,1 und 3, liegt.

Zur Einführung der ethylenisch ungesättigten Gruppen in das Polyurethan-Oligomer werden monoethylenisch ungesättigte Verbindungen mit einer Gruppe mit einem aktiven Wasserstoffatom eingesetzt, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 116 bis 1000, bevorzugt 116 bis 400, aufweisen. Als Beispiele für geeignete Komponenten c seien z. B. Hydroxialkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie z. B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyutylacrylat, Hydroxyamylacrylat, Hydroxyhexylacrylat, Hydroxyoctylacrylat, sowie die entsprechenden Hydroxialkylester der Methacryl-, Fumar-, Malein-, Itacon-, Croton- und Isocrotonsäure genannt, wobei allerdings die Hydroxialkylester der Acrylsäure bevorzugt sind.

Weiterhin als Komponente c geeignet sind Addukte aus Caprolacton und einem der oben genannten Hydroxialkylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren. Bevorzugt werden Addukte der Hydroxialkylester der Acrylsäure mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 300 bis 1000 eingesetzt.

Für die Herstellung der erfundungsgemäßen Oligomere als Komponente d geeignet sind aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate, wie z. B. 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,2-Cyclohexandiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) und Isophorondiisocyanat, Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen- und Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat sowie die in der EP-A-204 161, Spalte 4, Zeilen 42 bis 49 beschriebenen, von Dimerfettsäuren abgeleiteten Diisocyanate.

Bevorzugt eingesetzt werden Isophorondiisocyanat und Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat.

Die Komponenten a bis d werden zur Herstellung der Oligomere in solchen Mengen eingesetzt werden, daß

1. das Molverhältnis der Komponente a zu der Komponente b zwischen 0,1 : 1 und 1,1 : 1, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,8, liegt,
2. das Molverhältnis der Komponente c zu der Komponente a zwischen 2,0 : 1 und 10 : 1, bevorzugt zwischen 2,5 und 10, liegt und
3. das Äquivalentverhältnis der Isocyanatgruppen der Komponente d zu den aktiven Wasserstoffatomen aus den Komponenten a plus b plus c zwischen 0,9 und 1,0 liegt.

Die erfundungsgemäßen Oligomere können auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. So ist es beispielsweise möglich, zunächst das Diisocyanat d mit den Kettenverlängerungsmitteln a und b umzusetzen und

anschließend die restlichen freien Isocyanatgruppen mit der ethylenisch ungesättigten Verbindung c umzusetzen.

Außerdem ist es möglich, die Oligomere herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen der Komponente d mit der ethylenisch ungesättigten Verbindung c umgesetzt wird und indem anschließend die restlichen freien Isocyanatgruppen mit den Kettenverlängerungsmitteln a und b umgesetzt werden.

Weiterhin ist es möglich, die Polyurethan-Oligomere nach den in der EP-A-223 086 auf Seite 5 beschriebenen Verfahren herzustellen.

Bevorzugt werden die Polyurethan-Oligomere mittels eines zweistufigen Verfahrens hergestellt, indem zunächst die stöchiometrische Polyaddition der Komponenten a bis d solange durchgeführt wird, bis mehr als 85% der NCO-Gruppen der Komponente d abreakt haben. In diesem ersten Verfahrensschritt werden die Komponenten a bis d in solchen Mengen eingesetzt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen der Komponente d zu den aktiven Wasserstoffatomen der Komponenten a bis c 1 : 1 beträgt.

In einem zweiten Verfahrensschritt wird dann der Rest der übrigen Komponenten (entsprechend dem gewünschten NCO : OH-Verhältnis) zugesetzt und die Reaktion bis zu einem Umsatz der NCO-Gruppen > 99% fortgeführt. Bevorzugt wird in diesem zweiten Verfahrensschritt weitere Komponente c zugesetzt und durch die Zugabe dieser Komponente c das gewünschte NCO : OH-Äquivalentverhältnis eingestellt. In diesem bevorzugten zweistufigen Verfahren wird bevorzugt als Komponente c ein Addukt aus Hydroxyethylacrylat und Caprolacton mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht ≤ 300 eingesetzt.

Es ist erfundungswesentlich, daß die Urethan-Oligomere Doppelbindungsgehalte von 0,25 bis 0,44 mol/kg, bevorzugt 0,3 bis 0,44 mol/kg, aufweisen. Ferner weisen die erfundungsgemäßen Urethan-Oligomere üblicherweise zahlenmittlere Molekulargewichte von 2000 bis 20 000, bevorzugt 3500 bis 16 000 (gemessen mit GPC gegen Polystyrolstandard), gewichtsmittlere Molekulargewichte von 8000 bis 100 000; bevorzugt 10 000 bis 40 000 (gemessen mit GPC gegen Polystyrolstandard) und eine Funktionalität von 2 bis 4, bevorzugt 2,5 bis 3,0, jeweils pro statistischem Durchschnittspolymermolekül, auf.

Die erfundungsgemäßen Oligomere werden als filmbildende Komponente A in strahlenhärtbaren Überzugsmassen eingesetzt. Üblicherweise enthalten die Überzugsmassen 10 bis 78 Gew.-%, bevorzugt mindestens 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 63 bis 73 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, dieser erfundungsgemäßen Oligomere.

Als weiteren Bestandteil können die Überzugsmassen 0 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten Oligomers B enthalten. Neben ungesättigten Polyester-, Polyesteracrylaten und Acrylatcopolymerisaten werden vor allem Urethanacrylat-Oligomere, ausgenommen die als Komponente A eingesetzten Urethanacrylat-Oligomere, eingesetzt. Durch die Art und Menge dieser Komponente B können die Eigenschaften der ausgehärteten Beschichtung gezielt gesteuert werden. Je höher der Anteil dieser Komponente B ist, desto höher ist im allgemeinen der E-Modul-Wert der ausgehärteten Beschichtung. Die Komponente B wird den Überzugsmassen daher vor allem dann zugesetzt, wenn die Überzugsmassen als Decklack eingesetzt werden. Der Einfluß dieser Komponente B auf die Eigenschaften der resultierenden Beschichtung ist dem Fachmann aber bekannt. Die jeweils günstigste Einsatzmenge kann daher leicht anhand weniger Routineversuche ermittelt werden. Diese als Komponente B eingesetzten ethylenisch ungesättigten Polyurethane sind bekannt. Sie können erhalten werden durch Umsetzung eines Di- oder Polyisocyanates mit einem Kettenverlängerungsmittel aus der Gruppe der Diole/Polyole und/oder Diamine/Polyamine und anschließender Umsetzung der restlichen freien Isocyanatgruppen mit mindestens einem Hydroxyalkylacrylat oder Hydroxyalkylester anderer ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Di- bzw. Polyisocyanat und Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure werden dabei so gewählt, daß

1. das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu den reaktiven Gruppen des Kettenverlängerungsmittels (Hydroxyl-, Amino- bzw. Mercaptylgruppen) zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt 2 : 1, liegt und
2. die OH-Gruppen der Hydroxyalkylester der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren in stöchiometrischer Menge in bezug auf die noch freien Isocyanatgruppen des Präpolymeren aus Isocyanat und Kettenverlängerungsmittel vorliegen.

Außerdem ist es möglich, die Polyurethane B herzustellen, indem zunächst ein Teil der Isocyanatgruppen eines Di- oder Polyisocyanates mit mindestens einem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure umgesetzt wird und die restlichen Isocyanatgruppen anschließend mit einem Kettenverlängerungsmittel umgesetzt werden. Auch in diesem Fall werden die Mengen an Kettenverlängerungsmittel, Isocyanat und Hydroxyalkylester ungesättigter Carbonsäuren so gewählt, daß das Äquivalentverhältnis der NCO-Gruppen zu der reaktiven Gruppe des Kettenverlängerungsmittels zwischen 3 : 1 und 1 : 2, bevorzugt 2 : 1, liegt und das Äquivalentverhältnis der restlichen NCO-Gruppen zu den OH-Gruppen des Hydroxyalkylesters 1 : 1 beträgt.

Selbstverständlich sind auch sämtliche Zwischenformen dieser beiden Verfahren möglich. Beispielsweise kann ein Teil der Isocyanatgruppen eines Diisocyanates zunächst mit einem Diol umgesetzt werden, anschließend ein weiterer Teil der Isocyanatgruppen mit dem Hydroxyalkylester einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure und im Anschluß hieran können die restlichen Isocyanatgruppen mit einem Diamin umgesetzt werden.

Diese verschiedenen Herstellverfahren der Polyurethane sind bekannt (vgl. beispielsweise EP-A-294 161) und bedürfen daher keiner genaueren Beschreibung.

Für die Herstellung dieser Urethanacrylat-Oligomere B geeignete Verbindungen sind die bereits bei der Herstellung der Komponente A eingesetzten Verbindungen sowie außerdem die in der DE-OS 38 40 644 genannten Verbindungen.

Insbesondere beim Einsatz der erfindungsgemäßen Überzugsmassen als Decklack werden zur Herstellung der Urethanacrylat-Oligomere bevorzugt aromatische Aufbaukomponenten eingesetzt. Besonders bevorzugt werden in diesem Fall 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat als Isocyanatkomponente sowie aromatische Polyesterpolyole auf der Basis Phthalsäure und Isophthalsäure und/oder Polypropylenglykol, Ethylenglykol und Diethylenglykol als Kettenverlängerungsmittel eingesetzt.

Als weiteren Bestandteil enthalten die strahlenhärtbaren Überzugsmassen noch mindestens eine ethylenisch ungesättigte monomere und/oder oligomere Verbindung C, üblicherweise in einer Menge von 20 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 22 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse.

Durch den Zusatz dieser ethylenisch ungesättigten Verbindung C werden die Viskosität und die Aushärtegeschwindigkeit der Überzugsmassen sowie die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Beschichtung gesteuert, wie dies dem Fachmann geläufig ist und beispielsweise in der EP-A-223 086 beschrieben ist und auf die wegen weiterer Einzelheiten verwiesen wird.

Als Beispiele für Monomere, die eingesetzt werden können, seien Ethoxyethoxyethylacrylat, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, Phenoxyethylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Butoxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Dimethylacrylamid und Dicyclopentylacrylat genannt. Geeignet sind außerdem Di- und Polyacrylate, wie z. B. Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Trimethylopropandi- und -triacrylat, Pentaerythritri- und -tetraacrylat, die analogen Acrylsäureester von alkoxylierten, insbesondere ethoxylierten und propoxylierten, Polyolen, wie z. B. Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaerythrit, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 266 bis 1014, sowie die in der EP-A-250 631 beschriebenen, langkettigen linearen Diacrylate mit einem Molekulargewicht von 400 bis 4000, bevorzugt von 600 bis 2500. Beispielsweise können die beiden Acrylatgruppen durch eine Polyoxybutylenstruktur getrennt sein. Einsetzbar sind außerdem 1,12-Dodecylidacrylat und das Umsetzungsprodukt von 2 Molen Acrylsäure mit einem Mol eines Dimerfettalkohols, der im allgemeinen 36 C-Atome aufweist.

Geeignet sind auch Mischungen der gerade beschriebenen Monomeren. Bevorzugt werden Phenoxyethylacrylat, Hexandioldiacrylat, N-Vinylcaprolactam und Tripropylenglykoldiacrylat eingesetzt.

Der in den erfindungsgemäßen Überzugsmassen üblicherweise in einer Menge von 2 bis 8 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, eingesetzte Photoinitiator variiert mit der zur Härtung der Beschichtungsmittel eingesetzten Strahlung (UV-Strahlung, Elektronenstrahlung, sichtbares Licht). Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Überzugsmassen mittels UV-Strahlung gehärtet. In diesem Fall werden üblicherweise Photoinitiatoren auf Ketonbasis eingesetzt, beispielsweise, Acetophenon, Benzophenon, α,α -Dimethyl- α -hydroxyacetophenon, Diethoxyacetophenon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, Hydroxypropylphenylketon, m-Chloroacetophenon, Propiophenon, Benzin, Benzil, Benzildimethylketal, Anthrachinon, Thioxanthon und Thioxanthon-Derivate und Triphenylphosphin u. a. sowie Mischungen verschiedener Photoinitiatoren.

Außerdem können die Überzugsmassen ggf. noch übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Diese werden üblicherweise in einer Menge von 0 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse, eingesetzt. Beispiele für derartige Stoffe sind Verlaufsmittel und Weichmacher.

Die Überzugsmassen können mittels bekannter Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakein oder Streichen, auf das Substrat aufgebracht werden.

Die Härtung der Lackfilme erfolgt mittels Strahlung, bevorzugt mittels UV-Strahlung. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z. B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Die Überzugsmassen eignen sich zur Beschichtung verschiedener Substrate, beispielsweise Glas-, Holz-, Metall- und Kunststoffoberflächen. Insbesondere werden sie aber zur Beschichtung von Glasoberflächen, besonders bevorzugt von optischen Glasfasern, eingesetzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zum Beschichten einer Glasoberfläche, bei dem eine strahlenhärtbare Überzugsmasse aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als strahlenhärtbare Überzugsmasse die erfindungsgemäßen Überzugsmassen eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders gut geeignet für die Beschichtung von optischen Glasfasern. Die erfindungsgemäßen Überzugsmassen können dabei insbesondere als Grundierung, ggf. aber auch als Decklack einer Zweischichtlackierung auf die Glasfasern aufgebracht werden. Bei der Verwendung der Überzugsmassen als Grundierung weisen die ausgehärteten Beschichtungen üblicherweise einen E-Modul-Wert (bei 2,5% Dehnung und Raumtemperatur) von weniger als 10 MPa auf.

Bei der Verwendung der Überzugsmassen als Decklack weisen die ausgehärteten Beschichtungen üblicherweise einen E-Modul-Wert (bei 2,5% Dehnung und Raumtemperatur) von 500 bis 1000 MPa auf.

Die Erfindung wird in den folgenden Beispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozentsätze sind Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes festgestellt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Herstellung eines modifizierten Polyetherdiols

In einem mit Rührer, Inertgaseinleitung und Thermoführer ausgestatteten Kessel werden 51,1 Teile Polytrahydrofuran mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 und einer OH-Zahl von 118 mg KOH/g und 19,1 Teile Hexahydrophthalsäureanhydrid auf 120°C erwärmt und solange bei dieser Temperatur gehalten, bis eine Säurezahl von 102 mg KOH/g erreicht ist. Dann werden 0,02% Chromoatoat, bezogen auf das Gewicht der Mischung aus Poly-THF, Hexahydrophthalsäure und Glycidylester der Versaticsäure und 29,7 Teile des

Glycidylesters der Versaticsäure mit einem Epoxidäquivalentgewicht von 266 zugegeben. Die Mischung wird so lange auf 120°C erwärmt, bis das Reaktionsprodukt ein Epoxidäquivalentgewicht > 20 000, eine Säurezahl von 1 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 60 mg KOH/g aufweist.

4 mg KOH/g und eine OH-Zahl von 60 mg KOH/g aufweist. Das modifizierte Polyetherdiol weist ein mittleres Molgewicht $M_n = 1860$ (berechnet aus der OH-Zahl), ein mittels GPC bestimmtes $M_n \approx 1500$ und ein $M_w/M_n = 1,67$ auf. Die Viskosität einer 80%igen Lösung in Butylacetat beträgt 3,8 dPa·s (gemessen bei 23°C mit dem Platte/Kegel-Viskosimeter).

Vergleichsbeispiel 1

10 Wie in dem Beispiel 1 der internationalen Patentanmeldung WO 92/04 391 beschrieben, werden in einem mit Rührer, Zulaufeinrichtungen, Thermofühler und Lufteinleitung versehenen Kessel 0,35 mol eines handelsüblichen, ethoxylierten Trimethylolpropan mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1014, 0,65 mol handelsübliches Polyoxypropylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 600, 0,65 mol des oben beschriebenen modifizierten Polyetherdiols, 1,75 mol Hydroxyethylacrylat, 0,05% Dibutylzinnlaurat (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c und d), 0,1% 2,6-Ditert.-butylcresol (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c und d) und 30 ppm Phenothiazin (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c und d) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Danach werden im Laufe von 2,5 h 2,70 mole Isophorondiisocyanat bei 50°C zudosiert. Danach wird mit Phenoxyethylacrylat auf einen theoretischen Festkörper von 90% (Summe der Komponenten a bis d) verdünnt und die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 1% erreicht ist. Dann werden 0,05% Dibutylzinnlaurat und 0,51 mole eines handelsüblichen Hydroxyethylacrylat-Caprolacton-Oligomers mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 344 (Handelsprodukt TONE M 100 der Firma Union Carbide) bei einer Temperatur von 80°C zugegeben und die Temperatur so lange bei 80°C gehalten, bis ein NCO-Wert von < 0,1% erreicht ist. Das so erhaltene Oligomer weist einen Doppelbindungsgehalt von 0,6 mol/kg und eine Funktionalität von 2,5 auf.

25 Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers 1 in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 4,9 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter).

Aus 66,8 Teilen des oben beschriebenen Urethan-Oligomers 1, 29,3 Teilen Phenoxyethylacrylat und 3,9 Teilen α,α -Dimethyl- α -hydroxyacetophenon wird durch Mischen eine strahlenhärtbare Überzugsmasse 1 hergestellt. Gut gereinigte (vor allem fettfreie) Glasplatten (Breite \times Länge = 98 \times 161 mm) werden am Rand mit Tesa-krapp®-Klebeband Nr. 4432 (Breite 19 mm) abgeklebt und die Überzugsmasse 1 aufgerakelt (Trockenfilmstärke 180 μ m). Das Rakuellieren kann in einer UV-Durchdringungsanlage ausgerüstet mit zwei Hg-Mitteldruckstrahlern

35 Die Aushärtung erfolgt mit Hilfe einer UV-Bestrahlungsanlage, ausgerüstet mit zwei Hg-Mitteldruckstrahlern von je 80 W/cm Lampenleistung, bei einer Bandgeschwindigkeit von 14 m/Minute, in 1 Durchlauf bei Vollastbetrieb. Die Dosis beträgt hierbei 0,15 J/cm² (gemessen mit dem Dosimeter UVICURE, System EIT der

35 trieb.
Die eingestrahlte Dosis beträgt hierbei $0,15 \text{ J/cm}^2$ (gemessen mit dem Dosimeter UVICURE, System EIT der Firma Eltosch).

40 Firma Eltosch). Die Ergebnisse der E-Modul-Bestimmung bei 0,5 und 2,5 % Dehnung (entsprechend der Norm DIN 53 435) sowie die Ergebnisse der Reißdehnungs-Prüfung sind in Tabelle 3 dargestellt. Außerdem sind in Tabelle 3 die Glasübergangstemperatur (gemessen mit Hilfe der DMTA = Dynamisch-Mechanisch-Themische Analyse) und die Ergebnisse der Haftungsprüfung vor und nach Feuchtigkeitsbelastung dargestellt. Die Haftungsprüfung erfolgte dabei entsprechend der DIN-Norm 53 289.

Beispiel 1

45 In dem im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Kessel werden 1,3 mol des oben beschriebenen modifizierten
 Polyetherdiols, 1,75 mol Hydroxyethylacrylat und 0,51 mol eines handelsüblichen Hydroxyethylacrylat-Caprolacton-Oligomers mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 344 (Handelsprodukt TONE M 100 der Firma Union Carbide) mit 0,05% Dibutylzinnlaurat (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c und d), 0,1% 2,6-Diterti-butylcresol (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c, d) und 50 ppm Phenothiazin (bezogen auf das Gesamtgewicht der Summe der Komponenten a, b, c, d) unter einer Schutzgasatmosphäre (Stickstoff/Luft = 3/1) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Danach werden 50 2,70 mol Isophorondiisocyanat im Laufe von 2,5 h zudosiert und die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 1,5% erreicht ist. Dann wird auf 80°C aufgeheizt und die Temperatur so lange bei 80°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 0,9% (theoretisch 0,82%) erreicht ist. Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Produkts in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 3,6 55 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter). Dann werden bei einer Temperatur von 60°C 0,35 mol eines handelsüblichen propoxylierten Glycerins mit durchschnittlich 3 sekundären Aminogruppen pro Molekül (zahlenmittleres Molekulargewicht 5250, Aminoäquivalentgewicht 2220 g, Gehalt an primären Aminogruppen < 0,02 mmol/g, Handelsprodukt NOVAMIN® N60 der Firma Condea Chemie GmbH) so 60 zudosiert, daß die Temperatur 65°C nicht überschreitet. Die Temperatur wird solange bei 60°C gehalten, bis (ggf. mit < 10% der Ausgangsmenge Polyethertriamin auf NCO-Gehalt < 0,1% einstellen) der NCO-Gehalt < 65 0,1% beträgt. Das so erhaltene Oligomer weist einen Doppelbindungsgehalt von 0,42 mol Doppelbindungen/kg Oligomer und eine Funktionalität von 2,5 (mittlere Anzahl C = C/Molekül) auf. Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 1,1 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter).

Analog zum Vergleichsbeispiel 1 wird aus 66,8 Teilen des oben beschriebenen Urethanacrylat-Oligomers 2, 29,3 Teilen Phenoxyethylacrylat und 3,9 Teilen α,α -Dimethyl- α -hydroxyacetophenon durch Mischen eine strah-

lenhärzbare Überzugsmasse 2 hergestellt. Die Applikation und Härtung der Überzugsmasse 2 erfolgt analog zu Vergleichsbeispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 2

Es wurde analog zu Beispiel 1 ein strahlenhärzbare Oligomer 3 hergestellt, mit dem einzigen Unterschied, daß statt 0,35 mol des NOVAMIN® N 60 nun 0,35 mol eines handelsüblichen, propoxierten Glycerins mit durchschnittlich 3 primären Aminogruppen pro Molekül ($M_n = 5000$, Aminäquivalentgewicht 1890 g, Handelsprodukt JEFFAMIN® T 5000 der Firma Texaco) eingesetzt wurden. Nach der Zugabe des Isophorondiisocyanats wurde dabei die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 1,8% erreicht wurde. Danach wurde ebenfalls auf 80°C aufgeheizt und die Temperatur so lange bei 80°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 0,9% erreicht wurde. Eine 40-%ige Lösung des so erhaltenen Zwischenproduktes weist eine Viskosität von 2,9 dPa·s auf, gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter unter Verwendung von Phenoxyethylacrylat als Lösemittel. Die Umsetzung mit dem Amin erfolgt analog zu Beispiel 1. Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers 3 in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 5,1 dPa·s auf (23°C, Platte-Kegel-Viskosimeter). Die Herstellung, Applikation und Härtung der Überzugsmasse 3 erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde analog zu Beispiel 1 ein strahlenhärzbare Oligomer 4 hergestellt mit dem Unterschied, daß statt 0,35 mol des Polyethertriamins mit sekundären Aminogruppen (NOVAMIN® N 60) im Vergleichsbeispiel 2 0,35 mol eines handelsüblichen, propoxierten Glycerins mit durchschnittlich 3 primären Aminogruppen pro Molekül mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 3000 (Aminäquivalentgewicht 1060 g, Handelsprodukt JEFFAMIN® T 3000 der Firma Texaco) eingesetzt wurden. Nach der Zugabe des Isophorondiisocyanats wurde dabei die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 2,2% erreicht wurde. Danach wurde ebenfalls auf 80°C aufgeheizt und die Temperatur so lange bei 80°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 0,9% erreicht wurde. Eine 40-%ige Lösung des so erhaltenen Zwischenprodukts des Vergleichsbeispiels 2 weist eine Viskosität von 2,7 dPa·s auf, gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter unter Verwendung von Phenoxyethylacrylat als Lösemittel. Die Umsetzung mit dem Amin erfolgt analog zu Beispiel 1.

Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 4,6 dPa·s auf, gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter. Die Herstellung, Applikation und Härtung der strahlenhärzbaren Überzugsmasse 4 erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtungen sind in Tabelle 3 dargestellt.

Beispiel 3

In dem in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Kessel werden 0,65 mol des oben beschriebenen modifizierten Polyetherdiols, 0,35 mol eines handelsüblichen, ethoxylierten Trimethylolpropans mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000, 1,75 mol Hydroxyethylacrylat und 0,51 mol eines handelsüblichen Hydroxyethylacrylat-Caprolacton-Oligomers mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 344 (Handelsprodukt TONE M 100 der Firma Union Carbide) mit 0,05% Dibutylzinnndilaurat (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a, b, c und d), 0,1% 2,6-Di-tert.-butylcresol (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a, b, c und d) und 50 ppm Phenothiazin (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a, b, c und d) unter einer Schutzgasatmosphäre (Stickstoff/Luft = 3/1) vorgelegt und auf 60°C erwärmt. Danach werden 2,70 mol Isophorondiisocyanat im Laufe von 2,5 h zudosiert und die Temperatur so lange bei 60°C gehalten, bis ein NCO-Wert von 1,5% erreicht ist. Eine 50-%ige Lösung des so erhaltenen Zwischenproduktes in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 6,7 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter). Dann werden bei einer Temperatur von 60°C 0,65 mole eines handelsüblichen, Propoxierten Glycerins mit durchschnittlich 2 sekundären Aminogruppen pro Molekül (zahlenmittleres Molekulargewicht 4150, Aminäquivalentgewicht 2350 g, Gehalt an primären Aminogruppen < 0,02 mmol/g, Handelsprodukt NOVAMIN® N 50 der Firma Condea Chemie GmbH) so zudosiert, daß die Temperatur 65°C nicht überschreitet. Die Temperatur wird so lange bei 60°C gehalten, bis (ggf. mit < 10% der Ausgangsmenge Polyetherdiamin auf NCO-Gehalt < 0,1% einstellen) der NCO-Gehalt < 0,1% beträgt. Das so erhaltene Oligomer 5 weist einen Doppelbindungsgehalt von 0,414 mol/kg und eine Funktionalität von 2,5 auf. Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers in Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 3,7 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter). Die Herstellung, Applikation und Härtung der strahlenhärzbaren Überzugsmasse 5 erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Vergleichsbeispiel 3

Es wird analog zu Beispiel 3 ein strahlenhärzbare Oligomer hergestellt mit dem einzigen Unterschied, daß statt 0,65 mol des Polyetherdiamins mit sekundären Aminogruppen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4150 (NOVAMIN® N 50) nun 0,65 mol eines handelsüblichen Polyoxypropylendiamins mit primären Aminogruppen mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4000 (Aminäquivalentgewicht 2220 g, Handelsprodukt JEFFAMIN® D 4000 der Firma Texaco) eingesetzt wurden.

Eine 40-%ige Lösung (bezogen auf den theoretischen Festkörpergehalt) des erhaltenen Oligomers 6 in

Phenoxyethylacrylat weist eine Viskosität von 6,6 dPa·s auf (gemessen bei 23°C mit dem Platte-Kegel-Viskosimeter). Die Herstellung, Applikation und Härtung der Überzugsmasse erfolgt analog zu Beispiel 1. Die Prüfergebnisse der erhaltenen Beschichtung sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Oligomere in Molen

Beispiel	MG	E1	V1	E2	V2	E3	V3
eth. TMP	1000		0,35			0,35	0,35
PE-triamin 1°	3000				0,35		
PE-triamin 1°	5000			0,35			
PE-triamin 2°	5250	0,35					
Polyoxypolyen	600		0,65				
mod. PE	1860	1,30	0,65	1,30	1,30	0,65	0,65
PE-diamin 1°	4000						0,65
PE-diamin 2°	4150					0,65	
HEA	1116	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
TONE M 100	344	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51	0,51
IPDI	222	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70	2,70

60 In Tabelle 1 wurden folgende Abkürzungen verwendet:

eth. TMP: ethoxyliertes Trimethylolpropan

PE-triamin 1°: propoxyliertes Glycerin mit primären Aminogruppen

PE-triamin 2°: propoxyliertes Glycerin mit sekundären Aminogruppen

mod. PE: modifiziertes Polyetherdiol

65 PE-diamin 1°: Polyoxypolyendiamin mit primären Aminogruppen

PE-diamin 2°: Polyoxypolyendiamin mit sekundären Aminogruppen

HEA: 2 -Hydroxyethylacrylat

TONE M 100: Hydroxyethylacrylat-Caprolacton-Oligomer

IPDI: Isophorondiisocyanat.

Tabelle 2: Kennzahlen der Oligomere

	E1	V1	E 2	V2	E 3	V3
Molverhältnis a/b	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
Molverhältnis c/a	6,46	6,46	6,46	6,46	6,46	6,46
Molverhältnis OH/NH (aus a,b)	2,48	-	2,48	2,48	1,81	1,81
Äquivalentverh. NCO/ (OH+NH) 1)	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91	0,91
DBG [mol C = C/kg]	0,42	0,745	0,422	0,498	0,414	0,422
Funkt. [mittl. C = C/Molekül]	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Viskosität (40 % in POEA 23 °C)	4,10	4,90	5,10	4,60	3,70	6,60
[dPas]						

1) Berechnet unter der Voraussetzung, daß $\text{NH}_2 = \text{NH}$ ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
Tabelle 3: Prüfergebnisse der Beschichtungen (Überzugsmasse jeweils aus 66,8
Gew.-Teilen Urethanacrylat-Oligomer, 29,3 Teilen Phenoxyethylacrylat
und 3,9 Teilen α,α -Dimethyl- α -hydroxyacetophenon)

	E1	V1	E 2	V2	E 3	V3
E-Modul (0,5 % Dehnung) [MPa]	0,99	3,04	1,22	1,43	0,74	1,04
E-Modul (2,5 % Dehnung) [MPa]	1,02	2,94	1,21	1,49	0,79	1,12
Reißdehnung [%]	58	27	51	38	58	55
Glasübergangstemp. Tg [°C]	-41	-19	-38	-31	-57	-51
Haftung 50 % rel. Feuchte [N]	0,80	0,40	0,40	0,40	0,37	0,60
95 % rel. Feuchte [N]	0,40	0,20	0,30	0,20	0,20	0,30

Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Wie der Vergleich der Beispiele 1 und 2 mit den Vergleichsbeispielen 1 und 2 und der Vergleich des Beispiels 3 mit dem Vergleichsbeispiel 3 zeigt, wird bei Verwendung von aminogruppenhaltigen Kettenverlängerungsmitteln mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von mehr als 4000 die Pufferwirkung der resultierenden Beschichtung deutlich verbessert. So weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungen der Beispiele 1 und 2 gegenüber der analog aufgebauten, nur unter Verwendung eines aminogruppenhaltigen Kettenverlängerungsmittels mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von nur 3000 hergestellten Beschichtung des Vergleichsbeispiel 2 deutlich erniedrigte E-Modulwerte bei gleichzeitig erhöhter Reißdehnung sowie deutlich erniedrigte

Glasübergangstemperaturen auf, wobei der Einsatz von Kettenverlängerungsmitteln mit sekundären Aminogruppen (Beispiel 1) eine weitere Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen im Vergleich zu Kettenverlängerungsmitteln mit primären Aminogruppen (Beispiel 2) bringt.

Auch der Vergleich des Beispiels 3 mit dem analogen Vergleichsbeispiel 3, bei dem statt des erfundungsgemäß Ben Amins mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4150 nun ein primäres Amin mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 4000 eingesetzt wurde, bestätigt die verbesserten mechanischen Eigenschaften der erfundungsgemäß Ben Beschichtungen.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
13
100
105
110
115
120
125
130
135
140
145
150
155
160
165
170
175
180
185
190
195
200
205
210
215
220
225
230
235
240
245
250
255
260
265
270
275
280
285
290
295
300
305
310
315
320
325
330
335
340
345
350
355
360
365
370
375
380
385
390
395
400
405
410
415
420
425
430
435
440
445
450
455
460
465
470
475
480
485
490
495
500
505
510
515
520
525
530
535
540
545
550
555
560
565
570
575
580
585
590
595
600
605
610
615
620
625
630
635
640
645
650
655
660
665
670
675
680
685
690
695
700
705
710
715
720
725
730
735
740
745
750
755
760
765
770
775
780
785
790
795
800
805
810
815
820
825
830
835
840
845
850
855
860
865
870
875
880
885
890
895
900
905
910
915
920
925
930
935
940
945
950
955
960
965
970
975
980
985
990
995
1000
1005
1010
1015
1020
1025
1030
1035
1040
1045
1050
1055
1060
1065
1070
1075
1080
1085
1090
1095
1100
1105
1110
1115
1120
1125
1130
1135
1140
1145
1150
1155
1160
1165
1170
1175
1180
1185
1190
1195
1200
1205
1210
1215
1220
1225
1230
1235
1240
1245
1250
1255
1260
1265
1270
1275
1280
1285
1290
1295
1300
1305
1310
1315
1320
1325
1330
1335
1340
1345
1350
1355
1360
1365
1370
1375
1380
1385
1390
1395
1400
1405
1410
1415
1420
1425
1430
1435
1440
1445
1450
1455
1460
1465
1470
1475
1480
1485
1490
1495
1500
1505
1510
1515
1520
1525
1530
1535
1540
1545
1550
1555
1560
1565
1570
1575
1580
1585
1590
1595
1600
1605
1610
1615
1620
1625
1630
1635
1640
1645
1650
1655
1660
1665
1670
1675
1680
1685
1690
1695
1700
1705
1710
1715
1720
1725
1730
1735
1740
1745
1750
1755
1760
1765
1770
1775
1780
1785
1790
1795
1800
1805
1810
1815
1820
1825
1830
1835
1840
1845
1850
1855
1860
1865
1870
1875
1880
1885
1890
1895
1900
1905
1910
1915
1920
1925
1930
1935
1940
1945
1950
1955
1960
1965
1970
1975
1980
1985
1990
1995
2000
2005
2010
2015
2020
2025
2030
2035
2040
2045
2050
2055
2060
2065
2070
2075
2080
2085
2090
2095
2100
2105
2110
2115
2120
2125
2130
2135
2140
2145
2150
2155
2160
2165
2170
2175
2180
2185
2190
2195
2200
2205
2210
2215
2220
2225
2230
2235
2240
2245
2250
2255
2260
2265
2270
2275
2280
2285
2290
2295
2300
2305
2310
2315
2320
2325
2330
2335
2340
2345
2350
2355
2360
2365
2370
2375
2380
2385
2390
2395
2400
2405
2410
2415
2420
2425
2430
2435
2440
2445
2450
2455
2460
2465
2470
2475
2480
2485
2490
2495
2500
2505
2510
2515
2520
2525
2530
2535
2540
2545
2550
2555
2560
2565
2570
2575
2580
2585
2590
2595
2600
2605
2610
2615
2620
2625
2630
2635
2640
2645
2650
2655
2660
2665
2670
2675
2680
2685
2690
2695
2700
2705
2710
2715
2720
2725
2730
2735
2740
2745
2750
2755
2760
2765
2770
2775
2780
2785
2790
2795
2800
2805
2810
2815
2820
2825
2830
2835
2840
2845
2850
2855
2860
2865
2870
2875
2880
2885
2890
2895
2900
2905
2910
2915
2920
2925
2930
2935
2940
2945
2950
2955
2960
2965
2970
2975
2980
2985
2990
2995
3000
3005
3010
3015
3020
3025
3030
3035
3040
3045
3050
3055
3060
3065
3070
3075
3080
3085
3090
3095
3100
3105
3110
3115
3120
3125
3130
3135
3140
3145
3150
3155
3160
3165
3170
3175
3180
3185
3190
3195
3200
3205
3210
3215
3220
3225
3230
3235
3240
3245
3250
3255
3260
3265
3270
3275
3280
3285
3290
3295
3300
3305
3310
3315
3320
3325
3330
3335
3340
3345
3350
3355
3360
3365
3370
3375
3380
3385
3390
3395
3400
3405
3410
3415
3420
3425
3430
3435
3440
3445
3450
3455
3460
3465
3470
3475
3480
3485
3490
3495
3500
3505
3510
3515
3520
3525
3530
3535
3540
3545
3550
3555
3560
3565
3570
3575
3580
3585
3590
3595
3600
3605
3610
3615
3620
3625
3630
3635
3640
3645
3650
3655
3660
3665
3670
3675
3680
3685
3690
3695
3700
3705
3710
3715
3720
3725
3730
3735
3740
3745
3750
3755
3760
3765
3770
3775
3780
3785
3790
3795
3800
3805
3810
3815
3820
3825
3830
3835
3840
3845
3850
3855
3860
3865
3870
3875
3880
3885
3890
3895
3900
3905
3910
3915
3920
3925
3930
3935
3940
3945
3950
3955
3960
3965
3970
3975
3980
3985
3990
3995
4000
4005
4010
4015
4020
4025
4030
4035
4040
4045
4050
4055
4060
4065
4070
4075
4080
4085
4090
4095
4100
4105
4110
4115
4120
4125
4130
4135
4140
4145
4150
4155
4160
4165
4170
4175
4180
4185
4190
4195
4200
4205
4210
4215
4220
4225
4230
4235
4240
4245
4250
4255
4260
4265
4270
4275
4280
4285
4290
4295
4300
4305
4310
4315
4320
4325
4330
4335
4340
4345
4350
4355
4360
4365
4370
4375
4380
4385
4390
4395
4400
4405
4410
4415
4420
4425
4430
4435
4440
4445
4450
4455
4460
4465
4470
4475
4480
4485
4490
4495
4500
4505
4510
4515
4520
4525
4530
4535
4540
4545
4550
4555
4560
4565
4570
4575
4580
4585
4590
4595
4600
4605
4610
4615
4620
4625
4630
4635
4640
4645
4650
4655
4660
4665
4670
4675
4680
4685
4690
4695
4700
4705
4710
4715
4720
4725
4730
4735
4740
4745
4750
4755
4760
4765
4770
4775
4780
4785
4790
4795
4800
4805
4810
4815
4820
4825
4830
4835
4840
4845
4850
4855
4860
4865
4870
4875
4880
4885
4890
4895
4900
4905
4910
4915
4920
4925
4930
4935
4940
4945
4950
4955
4960
4965
4970
4975
4980
4985
4990
4995
5000
5005
5010
5015
5020
5025
5030
5035
5040
5045
5050
5055
5060
5065
5070
5075
5080
5085
5090
5095
5100
5105
5110
5115
5120
5125
5130
5135
5140
5145
5150
5155
5160
5165
5170
5175
5180
5185
5190
5195
5200
5205
5210
5215
5220
5225
5230
5235
5240
5245
5250
5255
5260
5265
5270
5275
5280
5285
5290
5295
5300
5305
5310
5315
5320
5325
5330
5335
5340
5345
5350
5355
5360
5365
5370
5375
5380
5385
5390
5395
5400
5405
5410
5415
5420
5425
5430
5435
5440
5445
5450
5455
5460
5465
5470
5475
5480
5485
5490
5495
5500
5505
5510
5515
5520
5525
5530
5535
5540
5545
5550
5555
5560
5565
5570
5575
5580
5585
5590
5595
5600
5605
5610
5615
5620
5625
5630
5635
5640
5645
5650
5655
5660
5665
5670
5675
5680
5685
5690
5695
5700
5705
5710
5715
5720
5725
5730
5735
5740
5745
5750
5755
5760
5765
5770
5775
5780
5785
5790
5795
5800
5805
5810
5815
5820
5825
5830
5835
5840
5845
5850
5855
5860
5865
5870
5875
5880
5885
5890
5895
5900
5905
5910
5915
5920
5925
5930
5935
5940
5945
5950
5955
5960
5965
5970
5975
5980
5985
5990
5995
6000
6005
6010
6015
6020
6025
6030
6035
6040
6045
6050
6055
6060
6065
6070
6075
6080
6085
6090
6095
6100
6105
6110
6115
6120
6125
6130
6135
6140
6145
6150
6155
6160
6165
6170
6175
6180
6185
6190
6195
6200
6205
6210
6215
6220
6225
6230
6235
6240
6245
6250
6255
6260
6265
6270
6275
6280
6285
6290
6295
6300
6305
6310
6315
6320
6325
6330
6335
6340
6345
6350
6355
6360
6365
6370
6375
6380
6385
6390
6395
6400
6405
6410
6415
6420
6425
6430
6435
6440
6445
6450
6455
6460
6465
6470
6475
6480
6485
6490
6495
6500
6505
6510
6515
6520
6525
6530
6535
6540
6545
6550
6555
6560
6565
6570
6575
6580
6585
6590
6595
6600
6605
6610
6615
6620
6625
6630
6635
6640
6645
6650
6655
6660
6665
6670
6675
6680
6685
6690
6695
6700
6705
6710
6715
6720
6725
6730
6735
6740
6745
6750
6755
6760
6765
6770
6775
6780
6785
6790
6795
6800
6805
6810
6815
6820
6825
6830
6835
6840
6845
6850
6855
6860
6865
6870
6875
6880
6885
6890
6895
6900
6905
6910
6915
6920
6925
6930
6935
6940
6945
6950
6955
6960
6965
6970
6975
6980
6985
6990
6995
7000
7005
7010
7015
7020
7025
7030
7035
7040
7045
7050
7055
7060
7065
7070
7075
7080
7085
7090
7095
7100
7105
7110
7115
7120
7125
7130
7135
7140
7145
7150
7155
7160
7165
7170
7175
7180
7185
7190
7195
7200
7205
7210
7215
7220
7225
7230
7235
7240
7245
7250
7255
7260
7265
7270
7275
7280
7285
7290
7295
7300
7305
7310
7315
7320
7325
7330
7335
7340
7345
7350
7355
7360
7365
7370
7375
7380
7385
7390
7395
7400
7405
7410
7415
7420
7425
7430
7435
7440
7445
7450
7455
7460
7465
7470
7475
7480
7485
7490
7495
7500
7505
7510
7515
7520
7525
7530
7535
7540
7545
7550
7555
7560
7565
7570
7575
7580
7585
7590
7595
7600
7605
7610
7615
7620
7625
7630
7635
7640
7645
7650
7655
7660
7665
7670
7675
7680
7685
7690
7695
7700
7705
7710
7715
7720
7725
7730
7735
7740
7745
7750
7755
7760
7765
7770
7775
7780
7785
7790
7795
7800
7805
7810
7815
7820
7825
7830
7835
7840
7845
7850
7855
7860
7865
7870
7875
7880
7885
7890
7895
7900
7905
7910
7915
7920
7925
7930
7935
7940
7945
7950
7955
7960
7965
7970
7975
7980
7985
7990
7995
8000
8005
8010
8015
8020
8025
8030
8035
8040
8045
8050
8055
8060
8065
8070
8075
8080
8085
8090
8095
8100
8105
8110
8115
8120
8125
8130
8135
8140
8145
8150
8155
8160
8165
8170
8175
8180
8185
8190
8195
8200
8205
8210
8215
8220
8225
8230
8235
8240
8245
8250
8255
8260
8265
8270
8275
8280
8285
8290
8295
8300
8305
8310
8315
8320
8325
8330
8335
8340
8345
8350
8355
8360
8365
8370
8375
8380
8385
8390
8395
8400
8405
8410
8415
8420
8425
8430
8435
8440
8445
8450
8455
8460
8465
8470
8475
8480
8485
8490
8495
8500
8505
8510
8515
8520
8525
8530
8535
8540
8545
8550
8555
8560
8565
8570
8575
8580
8585
8590
8595
8600
8605
8610
8615
8620
8625
8630
8635
8640
8645
8650
8655
8660
8665
8670
8675
8680
8685
8690
8695
8700
8705
8710
8715
8720
8725
8730
8735
8740
8745
8750
8755
8760
8765
8770
8775
8780
8785
8790
8795
8800
8805
8810
8815
8820
8825
8830
8835
8840
8845
8850
8855
8860
8865
8870
8875
8880
8885
8890
8895
8900
8905
8910
8915
8920
8925
8930
8935
8940
8945
8950
8955
8960
8965
8970
8975
8980
8985
8990
8995
9000
9005
9010
9015
9020
9025
9030
9035
9040
9045
9050
9055
9060
9065
9070
9075
9080
9085
9090
9095
9100
9105
9110
9115
9120
9125
9130
9135
9140
9145
9150
9155
9160
9165
9170
9175
9180
9185
9190
9195
9200
9205
9210
9215
9220
9225
9230
9235
9240
9245
9250
9255
9260
9265
9270
9275
9280
9285
9290
9295
9300
9305
9310
9315
9320
9325
9330
9335
9340
9345
9350
9355
9360
9365
9370
9375
9380
9385
9390
9395
9400
9405
9410
9415
9420
9

C) 20 bis 50 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten monomeren und/oder oligomeren Verbindung,

D) 2 bis 8 Gew.-% mindestens eines Photoinitiators und

E) 0 bis 4 Gew.-% üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe

5 enthält, wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse bezogen sind.

12. Strahlenhärtbare Überzugsmasse nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie

A) mindestens 15 Gew.-% mindestens eines strahlenhärtbaren Oligomers nach einem der Ansprüche 1 bis 9,

B) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines weiteren ethylenisch ungesättigten Oligomers,

10 C) 22 bis 35 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten monomeren und/oder oligomeren Verbindung,

D) 3 bis 5 Gew.-% mindestens eines Photoinitiators und

E) 0,5 die 2,0 Gew.-% üblicher Hilfs- und Zusatzstoffe

enthält, wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Überzugsmasse bezogen sind.

15 13. Verfahren zum Beschichten einer Glasoberfläche, insbesondere einer Glasfaser, bei dem

1) eine strahlenhärtbare Grundierung aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet wird und

2) ein strahlenhärtbarer Decklack aufgebracht und mittels UV- oder Elektronenstrahlung gehärtet wird,

20 dadurch gekennzeichnet, daß als Grundierung und/oder Decklack eine strahlenhärtbare Überzugsmasse nach einem der Ansprüche 10 bis 12 eingesetzt wird.

14. Optische Glasfaser, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer strahlenhärtbaren Überzugsmasse nach einem der Ansprüche 10 bis 12 beschichtet ist.

25

30

35

40

45

50

55

60

65